

<Publication No. 1984-1111>

After an elaborate research on a method of applying glossy patterns to a composite laminate sheet without affecting an excellent property thereof, the inventors had achieved the present invention. The inventors gave special attentions to the excellent adhesiveness and cold-setting property of the polyurethane coating, and various properties of the obtained membrane such as a weather-resistance, water-resistance and corrosion-resistance to find out that a combination of a specific base coat layer, transfer ink layer and top coat layer can fulfill the object of the invention. The present invention provides a method of producing a decorative sheet, wherein the following steps are comprised: a step of coating on a base material surface a two-liquid type polyol curing polyurethane resin coating with an excessive hydroxyl groups as a base coat layer; a step of heating if needed; a step of superimposing the base coat layer and a transfer paper, with a desired pattern layer formed on the base body sheet with the printing ink, a vehicle element of which is a resin comprising a functional group that reacts with an isocyanate group, so as the pattern layer contacts to the base coat layer; a step of heating and transferring the pattern layer to the base coat layer either upon or after (depending on the need) the superimposing step; a step of peeling the base body sheet; and a step of applying a two-liquid type polyol curing polyurethane resin coating with an excessive isocyanate groups as a top coat layer to cure.

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 昭59-1111

⑤ Int.Cl.³

B 05 D 5/06
1/36
B 32 B 33/00
B 41 M 3/12

識別記号

庁内整理番号

7048-4 F
7048-4 F
6122-4 F
6920-2 H

⑭ 公告 昭和59年(1984) 1月10日

発明の数 1

(全 6 頁)

1

2

⑭化粧板の製造法

⑮特 願 昭54-23061

⑯出 願 昭54(1979) 2月28日

⑰公 開 昭55-116470

⑱昭55(1980) 9月 8 日

⑲発 明 者 鈴木 久紀
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号
東洋インキ製造株式会社内

⑳発 明 者 岩崎 明郎
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号
東京インキ製造株式会社内

㉑発 明 者 金田 征英
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号
東京インキ製造株式会社内

㉒発 明 者 飯野 雅治
東京都中央区京橋二丁目 3 番13号
東洋インキ製造株式会社内

㉓発 明 者 太田 和彦
千葉市千城台東 3 丁目31番地 1 号

㉔出 願 人 凸版印刷株式会社
東京都台東区台東 1 丁目 5 番 1 号

㉕出 願 人 東洋インキ製造株式会社
東京都中央区日本橋二丁目 3 番13号

⑳特許請求の範囲

1 基材表面に水酸基過剰の 2 液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料をベースコート層として施す工程、必要に応じて加熱する工程、イソシアネート基と反応する水酸基を含む樹脂をビヒクル成分とする印刷インキによつて所望の図柄層を基体シート上に形成した転写紙を上記ベースコート層と図柄層とが接触するように重ね合わせる工程、必要に応じて該重ね合わせ工程と同時にもしくは該工程に引き続いて上記図柄層を上記ベースコート層に加熱転着せしめる工程、上記基体シートを

引き剥がす工程、イソシアネート基過剰の 2 液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料をトップコート層として施し、硬化せしめる工程からなることを特徴とする化粧板の製造法。

5 発明の詳細な説明

本発明は化粧板の製造法に関し、更に詳しくは耐水性、耐候性に優れ、精巧な印刷模様を有する化粧板の製造法に関する。

従来より化粧板用基材としては、合板、金属板、10 不燃板など種々のものが知られており、通常これらの基材上に印刷、塗装、転写などによつて適宜の図柄を形成して建装材などとして広く用いられている。

最近、熱可塑性樹脂を芯材とし、金属、特にアルミ箔を表面材とするサンドウィッチ構造の複合積層板が市販されるようになった。この複合積層板は熱可塑性樹脂とアルミ箔のそれぞれの特徴を兼ね備えた性能、例えば、構造材料として軽量であり、かつ剛性を持つていること、加工性が良好であること、耐水性、耐食性などの各種耐性が優れていることなどにより、建装材としての新しい基材として注目されてきている。しかしながらこの複合積層板は現在のところ 2 液型ポリオール硬化ポリウレタン塗料を施した程度の極めて簡単な塗装しかされておらず、より豪華なあるいはより精巧な模様付けをして商品価値を高めるための技術開発が望まれていた。

本発明等の研究によると、前記複合積層板に種類の公知の模様付け方法を適用しても、該基材が有する優れた機能を損うことなく精巧な模様付けをすることは極めて困難であることが判明した。

すなわち、シルクスクリーン方式による直接印刷では、比較的簡便ではあるが、精巧な印刷ができないこと、多色印刷が技術的、あるいは工程上 35 難かしく量産に適しないこと、グラビアオフセット印刷方式では、量産には適するが、高価なグラビアオフセット印刷機を必要とし、しかも精巧な

多色印刷模様は得られない。また、染料の昇華転写法では転写時の温度ムラによつて色ムラが生ずることがあり、染料であるために耐候性、耐熱性、耐水性などに問題がある。熱硬化性樹脂含浸化粧紙を熱圧成型する方法では基材の芯材が熱可塑性樹脂であるために熱圧によつて歪みが生ずるなどの欠点が生ずる。更に、転写紙を用いて精巧な印刷模様を形成する従来法では、印刷模様が単に熱可塑性樹脂をビヒクルとする印刷インキが用いられており、化学反応によつて強固に結合していないために耐溶剤性が不充分であり、トップコート層を施すことによつて転写層を保護してもなお基本的にはこの欠点は改善されない。

本発明者等は上記現状に鑑み、前記複合積層板の優れた性能を損うことなく、美麗な模様を施す方法について鋭意研究した結果、ポリウレタン塗料の優れた密着性と低温硬化特性、並びに得られた皮膜の優れた耐候性、耐水性、耐食性などの各種特性に着目し、特定のベースコート層、転写インキ層およびトップコート層の組み合わせによつて所期の目的が達成できることを見出し本発明を完成したものである。

すなわち、本発明は、基材表面に水酸基過剰の2液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料をベースコート層として施す工程、必要に応じて加熱する工程、イソシアネート基と反応する官能基を含む樹脂をビヒクル成分とする印刷インキによつて所望の図柄層を基体シート上に形成した転写紙を上記ベースコート層と図柄層とが接触するように重ね合わせる工程、必要に応じて該重ね合わせ工程と同時にもしくは該工程に引き続いて上記図柄層を上記ベースコート層に加熱転着せしめる工程、上記基体シートを引き剝がす工程、イソシアネート基過剰の2液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料をトップコート層として施し、硬化せしめる工程を含むことを特徴とする化粧板の製造法を提供するものである。

本発明の方法は前述のように金属を表面材として熱可塑性樹脂を芯材とするサンドウイツチ構造の複合積層板に図柄を形成するに際して特に有効であり、例えば、プラニウム（商標名、三井石油化学工業^{（株）}製のアルミ箔／熱可塑性樹脂／アルミ箔の積層板）が市販されている。しかしながら、本発明方法を他の基材に適用することも当然可能で

あり、合板、金属板、パーティクルボード、樹脂板もしくはフィルム、石膏ボード、スレート板、ガラス板、あるいはこれらの複合基材、熱硬化性樹脂を用いた成形板などでもよい。

- 5 本発明において用いる2液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料としては、自体公知のポリオール成分とポリイソシアネート成分とからなり使用時に混合して用いられるものである。ポリオール成分としてはアクリルポリオールとポリエステルポリオール及びポリエーテルポリオールがある。
- 10 ポリエステルポリオールとしては、ポリカルボン酸あるいはその無水物とポリオールとの縮合によつて得られるものであり、代表的なポリカルボン酸としてはアジピン酸、グルタル酸、スベリン酸、セバシン酸、アゼライン酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、トリメリツト酸
- 15 などがあ、また、代表的なポリオールとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトールなどがある。
- 20 ポリエーテルポリオールとしては、ポリオールのポリオキシアルキル化によつて得られるものであり、例えば、ポリ（オキシエチレン）グリコール、ポリ（オキシプロピレン）グリコール、ポリ（オキシエチレン）トリメチロールエタン、ポリ（オキシプロピレン）ジエチレングリコールなどがある。
- 25 更にアクリルポリオールとしては、ヒドロキシアルキルアクリレートもしくはメタクリレートを単量体成分として公知の方法で得られた重合体をあげることができる。ポリイソシアネート成分としては、p-フェニレンジイソシアネート、ビフェニルジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、3・3'-ジメチル-4・4'-ビフェニレンジイソシアネート、1・4-テトラメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、
- 30 2・2・4-トリメチル-1・6-ヘキシレンジイソシアネート、メチレンビス（フェニルイソシアネート）、リジンメチルエステルジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートおよびメチルシクロヘキシルジイソシアネート、ポリフェニレンポリメチレンポリイソシアネートあるいは末端イソシアネート基を有するプレポリマーなどをあげることができる。ここで末端イソシアネート基を有するプレポリマーとは末端に活性水素を有す
- 40

るポリエステルあるいはポリエーテルと過剰有機イソシアネートを反応させて得られる組成物である。

上記ポリオール成分とポリイソシアネート成分との使用割合はポリオール成分を化学量論量よりも過剰とすることによつて水酸基過剰の2液型ポリオール硬化ポリウレタン塗料とすることができるが、水酸基/イソシアネート基が1.05ないし1.40となる程度の範囲から選択するとよい。水酸基が少ないと後工程のトップコート層との密着性に問題があり、一方多過ぎると基材との密着性に問題を生ずることがある。

本発明において、2液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料は透明であつても良いし公知の手段により顔料、充てん剤、その他の添加剤を目的に応じて配合して着色透明又は不透明にすることができる。また、この塗料は公知の塗装法、例えば、カーテンフローコーター、ロールコーター、スプレー、ハケ塗などによつて基材表面にベースコート層として施される。選択した塗装法に応じて粘度を調整し、場合によつては適宜の溶剤によつて希釈して使用することも可能である。

本発明において、転写紙としては、ポリエステルフィルム、ポリオレフィンフィルムなどの合成樹脂フィルム、アルミ箔、上質紙などの基体シート上に必要に応じて剝離層を設け、オフセット印刷、グラビア印刷などの適宜の方式で所望の図柄を形成したものである。この場合の印刷インキのビヒクル成分としてはイソシアネート基と反応する樹脂成分を含有するものであり、例えば、その樹脂成分としてはアクリルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、セルロース系樹脂などがある。本発明における印刷インキのビヒクル成分としては上記樹脂成分以外にもビニル系樹脂、熱可塑性アクリル樹脂、熱可塑性ポリエステル樹脂、オレフィン系樹脂などを必要に応じて併用することもできる。一般にこれらのビヒクルの水酸基価としては5ないし50mg KOH/g、望ましくは10ないし30mg KOH/gの範囲にする。これらのビヒクルを用いて各種印刷方式に適合するよう公知の手段によつて顔料、染料などの着色剤、その他必要な添加剤を加えて混練し、印刷インキとする。

本発明においてトップコート層として施すイソ

シアネート基過剰の2液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料としては、前述のようなベースコート層に用いたポリウレタン塗料のポリオール成分とポリイソシアネート成分を配合するものであり、この際、イソシアネート基/水酸基が1.05ないし1.40程度の割合とする。

本発明方法においては、水酸基過剰の2液型ポリオール硬化ポリウレタン塗料の基材への優れた密着性、この塗料によるベースコート層への印刷図柄の転写性、並びにベースコート層および転写図柄層に残存する水酸基とトップコート層の過剰イソシアネート基との化学反応による一体化によつて所期の目的を達成した化粧板が得られる。

以下本発明を図面に基いてより詳細に説明する。第1図ないし第4図は本発明の実施方法を例示するための断面図を示すものであり、第5図は複合積層板を示す断面図である。

第1図はベースコート層2を施された基材1であり、これをAとする。ベースコート層2は常温でも硬化するが、熱風、赤外線、遠赤外線などを当てることによる公知の加熱手段で硬化を促進した方がよい。この場合硬化の程度としては必ずしも完全硬化でなくとも差支えない。

第2図は基体シート3上に所望の図柄層4を形成した転写紙Bを示す。なお第2図は部分的に図柄層4を形成した場合を示しているが、全面に図柄層が形成されていても差支えない。第3図は、上記Aおよび転写紙Bとを重ね合わせ、同時に加熱加圧し、直ちに基体シート3を引き剥がす一連の工程を示すものである。すなわち、前記Aは、必要に応じてヒーター5によつて予熱されて矢印方向に送られ、一方転写紙Bは巻出しロール6から送り出され、シワ取りロール7を経てAと共に転写ロール8とインプレッションロール9との間に重ね合わされ、かつ、転写ロール8はヒーター10によつて加熱されているため、重ね合わせと同時に加熱もされ、図柄層4はAの表面に転写し、基体シート3は巻取ロール11に巻き取られる。本発明においては第3図に示したような一連の工程によつて、重ね合わせ、加熱圧着、基体シートを引き剥がすという工業的に最も作業性のよい実施態様を表示したものであるが、所望により各工程は適宜分割しても差支えない。

第4図は最終製品である化粧板の断面図であり、

透明なイソシアネート基過剰の2液型ポリオール硬化ポリウレタン樹脂塗料をトップコート層12として施したものである。この塗料は図柄層4およびベースコート層2に一部浸透して残存する水酸基と化学反応し、一体にさせることができる。トップコート層を施す方法は特に制限されることなく、公知の方法、例えば前述のベースコート層を施す方法を適宜採用することができる。硬化方法は常温でも長時間かければよいが、一般には適宜の加熱手段を施すことによる方法が採用される。

第5図は前記サンドウィッチ構造の複合積層板の断面図であり、金属箔13の間に熱可塑性樹脂14が芯材として積層されているものである。このような積層板を基材として用いる場合でも、本発明の方法によつて化粧板を製造すれば、転写時の加熱やベースコート樹脂及びトップコート樹脂の乾燥、硬化時の加熱による基材の熱可塑性樹脂の軟化、変形の問題がないので、意匠性、寸法安定性の良好な化粧板が得られる。

上記本発明の方法で得られる化粧板は、種々の用途、例えば壁装材、天井材、床材、家具、キャビネット類、バスタブエプロン、バスユニット内装材等に適用する事ができる。

本発明では、図柄層を転写により形成させるため、これに使用する転写シートに精密な多色刷の容易なグラビア印刷を適用することができる利点がある。また、ベースコート層の樹脂として水酸基過剰の2液型ポリウレタンを採用したことにより基材への接着性を高め、図柄層の樹脂としてイソシアネート基と反応する水酸基を含む樹脂およびトップコート層の樹脂としてイソシアネート基過剰の2液型ポリウレタンを採用したことによりトップコート層とベースコート層および図柄層が化学的に結合して接着性を高め、基材とともに一体化するので、湿度の高い環境や水分の多い場所に置かれても、経時により各層間に剥離が生ずることがなく、耐候性、耐食性などの諸耐性に優れたポリウレタン塗膜自身の性質と相まって極めて強固で華麗な化粧板が得られるものである。

次に実施例をあげて更に具体的に本発明について説明する。

実施例 1

坪量70g/m²の上質紙にポリアミド系、剥離

剤を塗布したコート紙を基体シートとしてグラビア印刷機により、アクリルポリオール樹脂22部（以下、重量部で表わす）、塩化ビニル酢酸ビニル共重合樹脂72部、セルロース樹脂6部から構成される樹脂組成物をビヒクルとし、顔料、体質顔料、インキ用添加剤、溶剤からなるグラビア印刷インキを使用して、3色刷の松の柱目柄を通常の刷順と逆の順序で印刷し、最後に150線60μmのベタ版を使用して陰べい性を有する着色ベタ刷を行い転写紙を作製した。

一方、基材としてプラニウムグレード#2100上に、水酸基が化学当量よりも15%過剰に配合されているアクリルポリオール樹脂22部、ヘキサメチレンジイソシアネート系プレポリマー5部、チタンホワイト20部、溶剤53部および塗料用添加剤（レベリング剤、硬化触媒等）微量からなるアクリルウレタン塗料を調製し、ベースコート層として乾燥塗膜厚が25ないし30ミクロンになるように、エアレス自動スプレーによつて塗布し、基材温度が11.0℃以下になるように設定した遠赤外オーブンにて、6分間加熱乾燥してベースコート層を硬化せしめて放冷した。次にベースコート層の施こされた基材を転写機付属の遠赤外ヒーターにより加熱して基材温度を80℃とした。この条件で上記転写紙の図柄を第3図に示した転写機によつて、ゴム硬度70°（JIS硬さA）の転写ロールを付属ヒータによつて加熱し、80℃を保つ条件においてベースコート層表面に連続的に転写した。基体シートは第3図とは異なり、次工程まで剥離せずにそのまま表面保護の役割を果たした。

次に、転写紙の基体シートを剥離して、基材に転写したインキ面を露出させた後に、イソシアネート基が化学当量よりも25%過剰に配合されているアクリルポリオール樹脂33部、ヘキサメチレンジイソシアネート系プレポリマー7部、溶剤60部、塗料用添加剤微量からなるアクリルウレタン塗料を調製し、上記ベースコート層と同様な設備で乾燥塗膜厚15ないし20ミクロンとなるように塗装、加熱乾燥せしめて、反応硬化させた後、放冷した。

以上により表面に松の柱目の図柄を持ったプラニウム化粧板が得られた。この製品の性能試験を行つた結果については、表-1にまとめた。

実施例 2

実施例1と同様な基体シートに、同様な組成の印刷インキを用いて3色刷のローズウツドの図柄を同様な刷順で転写紙を作製した。ただし、着色ベタ刷は行なわなかつた。

実施例1と同様な基材に水酸基が化学当量よりも15%過剰の水酸基価50mg KOH/gのアクリルポリオール樹脂22部、ヘキサメチレンジイソシアネート系プレポリマー5部、チタンホワイト10部、ベンガラ10部、溶剤53部および塗料用添加剤微量からなる茶色のアクリルウレタン塗料を調製し、ベースコート層として乾燥膜厚が20ないし30ミクロンになるように塗装し、以下実施例1と同様にして転写後基体シートを剝離し、次いでイソシアネート基が化学当量よりも25%過剰に配合されている水酸基価30mg KOH/gのアクリルポリオール樹脂33部、ヘキサメチレンジイソシアネート系プレポリマー7部、ツヤ消剤(シリカ)4部、溶剤56部、塗料用添加剤微量からなる、ツヤ消透明なアクリルウレタン塗料を調製し、以下実施例1と同様にして表面に、ツヤ消のローズウツドの図柄を持つたプラニウム化粧板が得られた。この製品の性能試験を行つた結果については表-1にまとめた。

実施例 3

下記に示す組成の樹脂組成物をビヒクル成分と

する印刷インキを用いて、他は実施例1と同様な方法により、表面に松の柾目の図柄を持つたプラニウム化粧板が得られた。この製品の性能試験を行つた結果については、表-1にまとめた。

- 5 アクリルポリオール樹脂 22部
 熱可塑性アクリル樹脂 72部
 セルロース樹脂 6部

実施例 4

- 10 基材を厚さ0.6mmの亜鉛メッキ鋼板とした以外は実施例1と同様にして松の柾目の図柄を持つた化粧鋼板が得られた。この製品の性能試験を行つた結果については表-1にまとめた。

比較例 1

- 15 下記に示す組成の水酸基を持たない樹脂組成物をビヒクル成分とする印刷インキを用いて、他は実施例1と同様な方法により、表面に松の柾目の図柄を持つたプラニウム化粧板が得られた。この製品の性能試験を行つた結果については、表-1にまとめた。

- 20 酢酸ビニル-塩化ビニル共重合樹脂 100部
 比較例 2

- 25 比較例1と同様な印刷インキを用いて、他は実施例2と同様な方法により、表面にローズウツドの図柄を持つたプラニウム化粧板が得られた。この製品の性能試験を行なつた結果については、表-1にまとめた。

表 - 1

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	試験方法
光 沢	93%	25%	93%	93%	93%	25%	JISK-5400 6-7
付 着 性	100/100	100/100	100/100	100/100	60/100 ⁽¹⁾	80/100 ⁽¹⁾	1mm目ゴバン目 100個セロハン 粘着テープハクリ
耐 衝 撃 性	400mm	400mm	400mm	400mm	250mm	300mm	JISK-5400 6-13-3B
表 面 硬 性	3H	3H	3H	3H	3H	3H	JISK-5400 6-14
耐 水 性	○	○	○	○	○	○	50℃蒸留水浸漬 120時間
〃 2次付着	100/100	100/100	100/100	100/100	30/100 ⁽¹⁾	40/100 ⁽¹⁾	上記浸漬後 付着性
耐 沸 騰 水 性	○	○	○	○	○	○	沸騰水浸漬8時間
〃 2次付着	100/100	100/100	100/100	100/100	0/100 ⁽¹⁾	0/100 ⁽¹⁾	上記浸漬後 付着性

試験項目	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2	試験方法
耐アルカリ性	○	○	○	○	○	○	5%NaOH水溶液 浸漬8時間
耐酸性	○	○	○	○	○	○	5%HCl水溶液浸漬 8時間
耐塩水性	○	○	○	○	○	○	JISK-5400 7-6
塩水噴霧試験	○	○	○	○	○	○	JISK-5400 7-8

(1) インキ層の凝集破壊

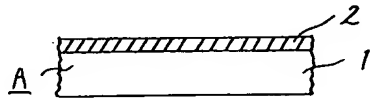
図面の簡単な説明

第1図ないし第4図は本発明の実施方法を例示するための断面図であり、第5図は複合積層材を示すための断面図である。

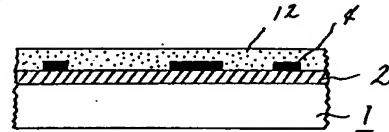
図中の主な記号は下記のとおりである。1……15

基材、2……ベースコート層、4……図柄層、B……転写紙、8……転写ロール、12……トップコート層、13……金属箔、14……熱可塑性樹脂層。

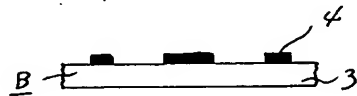
第1図



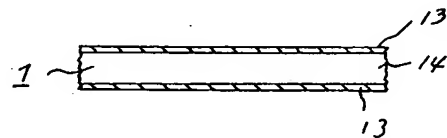
第4図



第2図



第5図



第3図

